

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-226223

(P2000-226223A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 3 B 37/014		C 0 3 B 37/014	Z 4 G 0 2 1
	37/00		A
// G 0 2 B 6/00	3 5 6	G 0 2 B 6/00	3 5 6 A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-26260

(22) 出願日 平成11年2月3日 (1999.2.3)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 浦野 章

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(72) 発明者 茂木 昌春

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電気工業株式会社横浜製作所内

(74) 代理人 100072844

弁理士 萩原 亮一 (外2名)

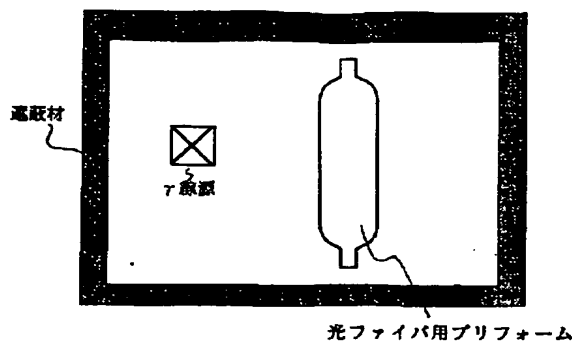
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外光伝送用光ファイバ及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 紫外線照射劣化を低減された光ファイバ、バンドルファイバとその製法の提供。

【解決手段】 光ファイバプリフォームに電磁波を照射する第1工程、次に水素雰囲気中に浸漬する第2工程、再び電磁波を照射する第3工程、この後線引きする第4工程、を経て光ファイバとすることにより、ガラス欠陥と水素の間に安定した結合を形成できるので、耐紫外線特性の向上した紫外光伝送用光ファイバを効率良く製造できる。また、このようにして製造した光ファイバを集束することにより耐紫外線特性の向上した紫外光伝送用バンドルファイバが得られる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 光ファイバ用プリフォームに電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程、前記光ファイバ用プリフォームを水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程、前記雰囲気から前記光ファイバ用プリフォームを取り出した後、再び電磁波を照射する第3の工程、及び当該光ファイバ用プリフォームを線引して光ファイバとする第4の工程からなり、紫外線照射による紫外線領域での光吸収増加が実質的に発生しないようにされた光ファイバを得ることを特徴とする紫外光伝送用光ファイバの製造方法。

【請求項2】 前記電磁波はガラス欠陥を生じさせる3.5 eV以上の量子エネルギーを持つ紫外線、真空紫外線、X線又は γ 線であることを特徴とする請求項1記載の紫外光伝送用光ファイバの製造方法。

【請求項3】 前記第2の工程を水素ガス分圧が0.5気圧から10気圧、温度を200℃以上で行うことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の紫外光伝送用光ファイバの製造方法。

【請求項4】 前記第3の工程における電磁波がKrFエキシマレーザー光であり、照射量が $1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ /パルスで $10^6 \sim 10^7$ パルスであることを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の紫外光伝送用光ファイバの製造方法。

【請求項5】 光ファイバ用プリフォームに電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程、前記光ファイバ用プリフォームを水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程、前記雰囲気から前記光ファイバ用プリフォームを取り出した後、再び電磁波を照射する第3の工程、及び当該光ファイバ用プリフォームを線引して光ファイバとする第4の工程を経たことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする紫外光伝送用光ファイバ。

【請求項6】 前記請求項5記載の紫外光伝送用光ファイバが多数本束ねられてなることを特徴とする紫外光伝送用バンドルファイバ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に波長が160～300 nmの紫外線領域の光を伝送し、初期透過特性に優れ、かつ紫外線照射による伝送損失の増加を抑えることができる紫外光伝送用の光ファイバ、バンドルファイバ及びその製造方法に関する。波長160～300 nmの紫外線光は、最近、フォトリソグラフィ、レーザー加工、殺菌、消毒等の分野での工業的利用価値が高まっており、本発明による紫外線照射劣化を低減した紫外光伝送用光ファイバ、同バンドルファイバを用いれば非常に有利である。

【0002】

【従来の技術】光ファイバは低損失、軽量、細径、無誘導といった利点から、通信、画像伝送、エネルギー伝送等各種分野において近時その使用が増大している。その一つとして紫外光を伝送して医療や微細加工等の分野に利用することが期待されているが、紫外線照射環境下ではガラスが劣化して伝送損失増加が起きる、すなわち紫外線照射劣化という問題がある。石英系ガラスをコアとする石英系光ファイバは多成分系ガラス光ファイバに比べると伝送損失増加が小さいため紫外光用として好適であるが、やはり紫外線照射劣化の問題は残っている。ところで、200 nm以下の波長帯では空気中よりも石英ガラス中のほうが光透過性が良い場合があり得る。この理由は空気中では紫外線照射により酸素ガスの解離吸収が起きるためである。そこで200 nm以下の波長域において紫外線照射劣化を低減させれば、石英ガラス中で高い紫外光透過性が期待できる。

【0003】この紫外線照射劣化の主因はガラスの結合欠陥にあると言われている。本発明においてガラスの結合欠陥とは、ガラスネットワーク構造の一部の結合が完全に切断された状態、もしくはネットワークの一部に歪が加わることにより結合距離が大きく引き延びたりして極めて切断されやすい状態になっていることをいう。図5に現在報告されている石英ガラスのガラス欠陥のうちの数例を示す。このうち紫外線領域の光を吸収する代表的なものとしてE'センター(≡Si・)、酸素欠損型欠陥(≡Si-Si≡)由来のものが挙げられ、これらにより163 nm, 215 nm, 245 nmで紫外線を吸収する。これらはガラスを合成する際に酸素不足気味の雰囲気であったり、OH基濃度の低いガラス程できやすいと言われている。

【0004】石英ガラスの紫外線照射劣化を低減する技術として、特開平5-147966号公報(文献①という)には、純粋石英コア中のOH基含有量を10～1000 ppm、F(フッ素)含有量を50～5000 ppm、Cl(塩素)含有量を実質的に零に調節することにより、紫外線に対する初期透過特性に優れ、且つ特定量のフッ素含有により紫外線照射劣化を低減した光ファイバを得ることが提案されている。

【0005】また、紫外線照射劣化の改善を直接対象としたものではないが、可視光、近赤外光伝送用ファイバの耐放射線特性の改善に関する技術がいくつか知られている。例えば特開昭60-90853号公報(文献②という)には、ガラススート成形体、透明ガラス母材、ガラス成形体(光ファイバ)のいずれかを水素雰囲気処理し、ガラス中の欠陥を解消させて光ファイバの耐放射線性を向上する処理方法が提案されているが、その効果の確認として波長1.3 μm の近赤外光における損失増を測定した例しか挙げられていない。また、この方法による耐放射線特性の向上効果は約2ヶ月程度で消失してしまう。

【0006】これに対し、東門、長沢等、「水素処理と γ 線照射による光ファイバの耐放射線性の改善」、昭和60年度電子通信学会半導体・材料部門全国大会講演論文集、分冊1、第1-213頁、(社)電子通信学会発行、1985年(文献③という)には、純粋石英コア光ファイバの γ 線照射による波長630nm(可視光)における光吸収増加を抑制する方法として、第1工程として光ファイバに水素処理を施した後、第2工程として γ 線を照射することにより、ガラス中の欠陥のシード(プリカーサー)を2eV帯の原因となる欠陥に変化させ、前工程においてファイバ中に予め拡散させておいた水素と該欠陥とを化学結合させることにより可視光域での耐放射線性を改善することが報告されている。文献③もファイバの耐紫外線特性については記載がない。

【0007】米国特許明細書第5574820号(文献④という)には、可視光を伝送するイメージファイバとして純粋石英コアファイバを放射線環境で使用する際の、可視光領域での損失増加を低減する手段として、純粋石英コアファイバに、予め 10^5 Gy以上の大線量の放射線を照射することにより、その後放射線を照射しても波長400~700nmの可視光線領域での損失増加が30dB/kmを超えない光ファイバ及びその製法が提案されているが、紫外線領域における特性についての記載はない。

【0008】さらに特開平5-288942号公報(文献⑤という)には、文献④と同様に可視光を伝送するイメージファイバの耐放射線性を向上する方法として、溶融紡糸したイメージファイバに $10^7 \sim 10^9$ レントゲン($10^5 \sim 10^7$ Gy)という大線量の γ 線を照射した後、水素雰囲気中で加熱することが提案されている。この文献にも紫外線領域での特性については記載されていない。

【0009】前記文献②では水素添加により近赤外光における光ファイバの耐放射線性を向上しているが、最近、石英系ガラス中に水素分子を添加することにより耐紫外線特性向上を図ることも検討されている。例えばOH基を100ppm以上含有し酸素欠陥が実質的に存在せず且つ水素ガスを含有させたことにより耐紫外線性を向上した石英ガラス(特開平3-23236号公報:文献⑥)、石英ガラス中の水素濃度を 1.5×10^{17} 分子/cm³ 以上として紫外線照射による劣化を防止し、同時に塩素濃度を100ppm以下とすることにより紫外線照射時のガラス中の水素消費を低減し、耐紫外線特性を維持すること(特開平5-32432号公報:文献⑦)、100ppm以下のOH基、200ppm以下の塩素及び水素濃度 10^{16} 分子/cm³ 以下、屈折率変動 5×10^{-6} 以下、複屈折5nm/cmとすることにより耐紫外線性を向上した石英ガラス(特開平6-16449号公報:文献⑧)、石英ガラスであってOH基含有量が50ppm以下であり、水素を少なくとも 10^{18} 分子

/cm³ 含有し、KrFレーザーを出力350mJ/cm² で 10^7 パルスで照射して光学的損傷を受けないもの(特開平8-290935号公報:文献⑨)、弗素添加石英ガラスに水素分子を添加することにより耐紫外線性を向上した石英ガラス[米国特許第5679125号明細書:文献(10)]等が提案されている。

【0010】またさらに、文献⑤と同様の手段で紫外線特性を向上しようという試みとして、水素分子含有石英ガラスに γ 線を照射し、照射後の該石英ガラス中の水素濃度を 5×10^{16} 分子/cm³ 以上とすることにより耐紫外線性を向上する方法[特開平7-300325号公報:文献(11)]、水素分子を $2 \times 10^{17} \sim 5 \times 10^{19}$ 分子/cm³ 含有させたガラスに150~300nmの紫外光を20時間以上照射して耐紫外線特性を向上する方法[特開平9-124337号公報:文献(12)]等が提案されている。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】前記文献①の方法によれば紫外線の初期透過特性に優れた光ファイバとなるが、紫外線照射劣化に対してはあまり大きな効果は見られない。また逆に、紫外吸収端に由来する吸収を増加してしまう場合もあり、最適な添加量の調整はかなり困難であった。一方、可視光、近赤外光の伝送における耐放射線特性改善に関する文献②~⑤には、いずれも紫外線照射劣化特性に関する記載がなかった。

【0012】文献⑥~(11)の方法でもOH基、F又はClの含有量を調節しているが、このような成分調整は初期ガラス欠陥の低減には効果があるものの、紫外線誘起欠陥の低減には効果が小さい。また文献⑥~(12)の方法で行われている水素処理によれば、紫外線照射により生成するガラス欠陥と、水素処理によりガラス中に拡散していた水素分子が結合して光吸収の増加を抑制し、この抑制効果は水素分子がガラス中に残存している期間に限定される。文献⑥~(12)は主にバルクのガラス部材を対象としているため、ガラス中の水素の拡散の速さに比べてガラス部材が大きく、部材中に水素分子が長期間にわたり残留し、耐紫外線性が保たれると考えられる。しかし、文献⑥~(12)の技術を光ファイバのプリフォームに適用した場合には、線引き後に水素が外部へ拡散してしまい、光ファイバの状態では耐紫外線性が得られないという問題があった。

【0013】このような現状に鑑み、本発明は紫外線初期透過特性に優れるとともに、紫外線照射環境での長時間使用によっても伝送損失増加のない優れた耐紫外線特性を有する紫外光伝送用光ファイバ及びその製造方法を課題とする。また、波長200nm以下の紫外線照射によっても劣化が少なく、空気中よりも光の透過性の高い紫外光伝送用光ファイバ及びその製造方法を課題とする。さらに、本発明はガラスファイバのみならずその被覆についても紫外線による劣化がない紫外光伝送用光

ファイバ及び製造方法を課題とする。またさらに、本発明は製造設備、製造コストの面で十分に実用的な、紫外線照射劣化特性に優れた紫外光伝送用光ファイバ及びその製造方法を課題とする。またさらに本発明は、上記の課題を解決した本発明の紫外光伝送用光ファイバを束ねてなる紫外光伝送用バンドルファイバの提供もその課題とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決する本発明は、(1) 光ファイバ用プリフォームに電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程、前記光ファイバ用プリフォームを水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程、前記雰囲気から前記光ファイバ用プリフォームを取り出した後、再び電磁波を照射する第3の工程、及び当該光ファイバ用プリフォームを線引して光ファイバとする第4の工程からなり、紫外線照射による紫外線領域での光吸収増加が実質的に発生しないようにされた光ファイバを得ることを特徴とする紫外光伝送用光ファイバの製造方法、(2) 前記電磁波はガラス欠陥を生じさせ得る3.5 eV以上の量子エネルギーを持つ紫外線、真空紫外線、X線又は γ 線であることを特徴とする上記(1)記載の紫外光伝送用光ファイバの製造方法、(3) 前記第2の工程を水素ガス分圧が0.5気圧から10気圧、温度を200℃以上で行うことを特徴とする上記(1)又は(2)記載の紫外光伝送用光ファイバの製造方法、及び(4) 前記第3の工程における電磁波がKrFエキシマレーザー光であり、照射量が $1 \sim 200 \text{ mJ/cm}^2$ /パルスで $10^6 \sim 10^7$ パルスであることを特徴とする上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の紫外光伝送用光ファイバの製造方法、である。さらに本発明は、(5) 光ファイバ用プリフォームに電磁波を照射してガラス欠陥を生じさせる第1の工程、前記光ファイバ用プリフォームを水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程、前記雰囲気から前記光ファイバ用プリフォームを取り出した後、再び電磁波を照射する第3の工程、及び当該光ファイバ用プリフォームを線引して光ファイバとする第4の工程を経たことにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収増加が実質的に発生しないようにされたことを特徴とする紫外光伝送用光ファイバ、及び(6) 上記(5)記載の紫外光伝送用光ファイバが多数本束ねられてなることを特徴とする紫外光伝送用バンドルファイバ、に関する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明は、まず出発材である光ファイバ用プリフォーム（以下、単に「プリフォーム」と略記する場合もある）に電磁波を照射してガラス欠陥（以下、単に「欠陥」と記載することもある）になる可能性のある前駆体等をすべて欠陥に変化させておき（第1の工程）、後に水素処理を行い（第2の工程）、前記第2工程の後にプリフォームに再び電磁波を照射する第

3の工程を付した後、該プリフォームを線引して光ファイバとする（第4工程）ことにより、その後の紫外線照射環境下で紫外線による光吸収増加のない光ファイバを得ることができる。また、このように製造した光ファイバを多数本集束することにより、耐紫外線特性に優れたバンドルファイバを得ることができる。

【0016】本発明の方法を具体的に説明する。まず、本発明において紫外域とは波長160 nm \sim 300 nmをいう。本発明の方法が対象とする出発の光ファイバ用プリフォームの製法については特に限定されるところはなく、例えばVAD法、OVD法、MCVD法、プラズマCVD法、直接法、ゾルゲル法等が挙げられる。具体的なプリフォームの材質としては、石英(SiO₂)を主成分とし、特に紫外線が透過する領域はフッ素(F)を1重量%程度含むと良い。また、光ファイバのコアになる部分にはClは1 ppm以上は含まない(Clが0 ppmの場合も含む)ことが特に好ましい。一方、クラッドのように紫外線が透過しない領域の材料は前述の限りではない。本発明にいうプリフォーム及び光ファイバの屈折率分布構造については特に限定されるところはなく、モノコア、マルチコア、シングルモード、マルチモードのいずれでもよい。本発明のバンドルファイバについては、本発明により得られた光ファイバを集束してバンドルファイバとする。

【0017】出発のプリフォームにまず電磁波照射処理を施すが、本発明にいう電磁波とは紫外線(400 \sim 160 nm)及び真空紫外線(160未満 \sim 1 nm)、X線(数十 \sim 0.01 nm)又は γ 線(0.01 nm以下)等の照射によりガラスに結合欠陥を生じさせ得るエネルギー、すなわち3.5 eV以上の量子エネルギーを有するものである。エネルギーの上限は1.33 MeVであり、これは γ 線源として工業的に広く利用されている⁶⁰Coの γ 線エネルギーの値に等しく、実用的に決めた値である。第1工程で照射する線量は、10 \sim 10⁴ Gy、好ましくは10² \sim 10³ Gyという低線量で十分な紫外線劣化低減効果を得られる。具体的な照射手段は、 γ 線の場合は⁶⁰Co、¹³⁷Cs等、X線の場合はW、Cu等をターゲットとするX線管、紫外線、真空紫外線を照射する場合は重水素ランプ、KrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光、シンクロトロン軌道放射光等を用いる。

【0018】プリフォームの電磁波照射処理の後、水素処理を行う。本発明の「水素ガスからなる雰囲気」とは、水素ガスの分圧が0.1気圧 \sim 10気圧程度、好ましくは0.5 \sim 10気圧の、純粋な水素ガス又は水素ガスと窒素ガス及び/又は不活性ガスの混合雰囲気をいう。気圧範囲の限定の根拠は、0.5 \sim 10気圧範囲では、水素のガラス中での拡散速度としてほぼ同等の効果が得られること、またこの程度のがス圧が実生産の上で用いやすく、10気圧を超えると高圧ガスの取扱いにな

り法的規制が厳しくなり、経済的でないからである。また0.1気圧程度でも効果として差異はないがかえって取扱い易くないという現実的な理由による。なお、水素ガスとして重水素ガスを用いても同様の効果を得ることができる。水素処理時の温度は特に限定されるところはないが、例えば直径10mmのプリフォームでは、10気圧の水素で200℃、約1カ月でプリフォーム中心で水素分子濃度が 10^{16} 分子/cm³に達するので、200℃以上でよい。水素圧が同じ場合、プリフォーム直径が大きくなる程、中心の水素分子濃度が 10^{16} 分子/cm³に達するためにはより高温及び/又は長時間の処理が必要となり、例えば直径40mmのプリフォームでは水素10気圧の場合、500℃で2日間、400℃で約1週間、300℃で約1ヶ月である。

【0019】以上説明してきたように、本発明は第1工程により石英ガラス中の酸素欠損型欠陥等の不安定構造を強制的に切断し、第2工程により切断部分と水素とを強制的に結合させるものである。石英ガラス物品の中でも板状あるいはブロック状の比較的大きなものでは、石英ガラス物品中に導入された水素分子は、比較的長期間（数年間）石英ガラス物品中に残存するので、水素分子が石英ガラス中に残存する状態で紫外線が照射され、耐紫外線特性は持続する。

【0020】本発明において、第1工程及び第2工程を終了した時点で、ガラスと水素の間には緩やかな結合が形成され、余剰な水素が抜けてしまった後もプリフォームの耐紫外線特性はある程度維持されるが、第3工程を実施しなければ、第4工程の線引きによって水素は完全に抜けてしまい、光ファイバの耐紫外線特性は維持されない。

【0021】この水素抜けの問題は、第2工程の後に水素分子がプリフォームガラス中にまだ存在している状態でさらなる電磁波照射処理をするという本発明の第3工程により解決できる。本発明の第3工程に付す際の「水素分子がガラス中にまだ存在している状態」として、好ましくはガラス中の水素分子濃度が 10^{16} 分子/cm³以上、より好ましくは $10^{16} \sim 10^{20}$ 分子/cm³であること、とりわけ好ましくは $10^{18} \sim 10^{20}$ 分子/cm³であることが挙げられる。また、本発明の第3工程における電磁波は波長248nm以下の紫外光が好ましく、特に好ましくはエキシマレーザー光又はγ線が挙げられ、さらに特に好ましくはKrFエキシマレーザー光又はArFエキシマレーザー光が挙げられる。該第3の工程における電磁波の照射条件は、電磁波がエキシマレーザー光の場合、例えばKrFで照射量 $1 \sim 200$ mJ/cm²/パルスで $10^6 \sim 10^7$ パルス（時間になると2～3時間程度）、ArFでは照射量 $1 \sim 200$ mJ/cm²/パルスで $10^4 \sim 10^7$ パルスといった条件が挙げられる。パルス周波数については例えば50～1000 Hz程度が挙げられるが、これに限定されるもの

ではなく選択し得る範囲で実用的な値を選べばよい。第3工程の電磁波がγ線の場合には、例えば⁶⁰Coを線源とするγ線で照射の線量が $1 \sim 10^4$ Gyといった条件が挙げられる。

【0022】該第3工程のメカニズムの詳細は不明であるが、エキシマレーザー等の電磁波照射が水素と欠陥との結合を促進させ、より安定な結合に変わる、すなわち水素が固定化された状態となる、と本発明者らは考察している。エキシマレーザー光の場合には2～3時間程度の照射で水素を固定化できた点については、エキシマレーザー光の場合には瞬間的に強いパルスでプリフォームの端面に集中して照射できるので、エネルギーを無駄なく利用して水素を固定できたものと考察している。

【0023】第3工程における電磁波再照射で水素を固定した後、当該プリフォームを従来公知の技術に従い、光ファイバに線引する。これにより、紫外線照射による紫外線領域での光吸収増加が実質的に発生しない本発明の紫外光伝送用光ファイバを得ることができる。なお、本発明の光ファイバの1次被覆には、放射線照射後の伸び残率の高い紫外線硬化性ウレタンアクリレートを用いることが好ましい。以上で得られた本発明の単心光ファイバの多数本をこの種技術分野での公知手段に従い集束し、本発明の紫外光伝送用バンドルファイバを得る。

【0024】本発明の方法により得られた紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しない光ファイバ（バンドルファイバを含む）は、例えば長さ1mの光ファイバの場合では、波長248nmのKrFエキシマレーザーを出力 10 mJ/cm²、パルス周波数 100 Hzの条件で 10^8 パルス照射したときに、波長160～300nmの紫外線領域において、初期紫外線透過率と紫外線照射後の紫外線透過率の差が10%以内であることを特徴とするものである。

【0025】本発明にいう「紫外線照射による紫外線領域での光吸収の増加が実質的に発生しない」を更に説明すると、長さ1mの光ファイバにおいて紫外線照射による透過率劣化、すなわち初期の紫外線透過率（初期透過率）が T_0 、紫外線（160～300nm）照射後の紫外線透過率が T_1 のとき、 T_0 を100%とする照射後の相対透過率 T_R を $[T_R = T_1 / T_0 \times 100 (\%)]$ とすると、 $1 - T_R \leq 10\%$ すなわち $[(T_0 - T_1) / T_0] \leq 10\%$ であることを意味する。

【0026】プリフォーム中の水素濃度の測定は、Zurn al Pril;adnoi Spektroskopii Vol.46 No.6 pp987-991 June 1987〔文献(13)〕に記載の、ラマン分析によりSiO₂の波長 800 cm⁻¹のラマンバンドの強度と合成石英ガラス中の水素分子に関する 4135 cm⁻¹の強度比から算出する式から求めることができる。

【0027】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【実施例】〔実施例1〕コアとなる部分がC1含有量：

1ppm未満、F（フッ素）添加量：1重量％である高純度石英ガラスからなり、クラッドとなる部分がF添加量：3重量％である高純度石英ガラスからなる光ファイバ用プリフォームの全体に、図1に示すように ^{60}Co を線源とする γ 線（1.17MeV：1.33MeV）を、ファイバの放射線吸収線量が 10^3 Gy となるように照射した（第1工程）。照射終了後、当該プリフォームを直ちに 300°C 、 10 気圧の水素ガス雰囲気中に入れ、1ヶ月曝した（第2工程）。この時点でのプリフォーム中の水素濃度は 4×10^{16} 分子/ cm^3 であった。次に当該プリフォームに波長 248 nm のKrFエキシマレーザー光を、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ /パルスのエネルギー量で 10^7 パルス照射した。この後、該プリフォームを通常の線引手段により外径 $125\text{ }\mu\text{m}$ の光ファイバに線引した（第4工程）。図2は得られた光ファイバの概略断面図であり、1はコア、2はクラッドを示す。以上で得られた本発明の光ファイバの長さ 1 m について、耐紫外線テスト照射として、図3に示すようにその両端からKrFエキシマレーザー光、 $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$ /パルスのエネルギー量で 10^8 パルス照射した。第4工程後で耐紫外線テスト照射直前の当該光ファイバの紫外線透過率（初期透過率）に対し、テスト照射後の透過率は波長 248 nm において初期透過率の約93％に低下したにすぎず、耐紫外線特性が非常に高いことが確認できた。

【0028】〔実施例2〕実施例1と全く同様にして本発明の光ファイバを得た後、このファイバを長さ 1 m に切断したもの2000本を束ねて、本発明のバンドルファイバとした。該バンドルファイバについて、実施例1と同様に耐紫外線テスト照射を行ったところ、テスト照射後の紫外線透過率は、波長 248 nm において初期透過率の約90％に低下したにすぎず、耐紫外線特性が非常に高いことが確認できた。

【0029】〔比較例1〕コアとなる部分がC1含有量：1ppm未満、F添加量：1重量％である高純度石英ガラスからなり、クラッドとなる部分がF添加量：3重量％である高純度石英ガラスからなる光ファイバ用プリフォームの全体に、 ^{60}Co を線源とする γ 線（1.17MeV：1.33MeV）を、ファイバの放射線吸収線量が 10^3 Gy となるように照射した（第1工程）。その結果、光ファイバ中にガラス欠陥が生成し、透過率低下が見られた。これを直ちに 300°C 、 10 気圧の水素ガス雰囲気中に1週間曝した（第2工程）。次に該プリフォームを通常の線引手段により外径 $125\text{ }\mu\text{m}$ の光ファイバに線引した。以上で得られた比較品の光ファイバの長さ 1 m について、耐紫外線テスト照射として、その両端からKrFエキシマレーザー光を $10\text{ mJ}/\text{cm}^2$

／パルスのエネルギー量で 10^8 パルス照射した。第4工程後で耐紫外線テスト照射直前の当該光ファイバの紫外線透過率（初期透過率）に対し、テスト照射後の透過率は波長 248 nm において初期透過率の約5％と大幅に低下してしまった。

【0030】

【発明の効果】光ファイバ用プリフォームに対し、紫外線、X線又は γ 線等、ガラスに結合欠陥を生じさせ得るエネルギー、即ち 3.5 eV 以上の量子エネルギーを持つ電磁波を照射してガラスに欠陥を生じさせる第1の工程と、水素ガスからなる雰囲気中に浸漬する第2の工程、及びさらに電磁波照射する第3の工程を経たことにより、欠陥が不活性化されたプリフォームとした後、当該プリフォームを光ファイバに線引することにより、その後の紫外線照射による波長 160 nm ～ 300 nm の紫外線領域での光吸収の増加を実質的に発生せず、長期にわたり耐紫外線特性の安定した光ファイバを得ることができる。プリフォーム段階で紫外線照射劣化を低減する処置をしているので、耐紫外線特性向上処理が効率的に行える。また、従来の紫外線領域用ファイバは波長 160 nm ～ 200 nm では真空条件で光を伝送する必要があった（このために、この領域を真空紫外域という）上に、紫外線照射劣化が大きく、実用は困難であったが、本発明によれば、 $300\sim 200\text{ nm}$ の紫外域は勿論のこと、真空紫外域でも真空にせず利用できる。さらに、真空紫外域では本発明による光ファイバ（バンドルファイバを含む）は、大気中よりも光の透過性が良いという利点があり、可撓性を有するので、エキシマレーザー光、重水素ランプ、ハロゲンランプ等の紫外光源を利用した装置、特に加工装置、例えばレーザー加工、フォトレジスト、ファイバ硬化線源、接着硬化線源、各種マイクロ部品加工、SR（シンクロトロン）光発生源の光伝送媒体に用いて非常に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明において電磁波として γ 線を照射する工程を模式的に説明する概略図である。

【図2】 図2は本発明に係る光ファイバの概略断面図である。

【図3】 図3は本発明の耐紫外線照射テストを説明する概略図である。

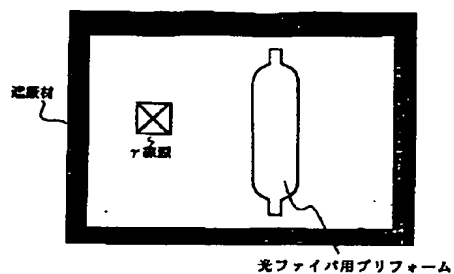
【図4】 図4は本発明に係るバンドルファイバの構造の概略説明図である。

【図5】 図5はガラスの結合欠陥の数例を示した説明図である。

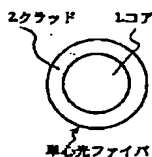
【符号の説明】

- 1 コア
- 2 クラッド

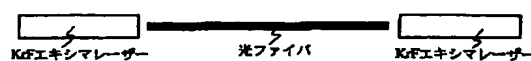
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】



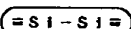
【図5】



酸欠型

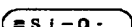


E' センター

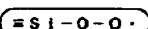


B₂ センター

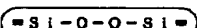
酸過剰型



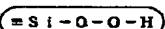
NBOHC



過酸化ラジカル



過酸化結合



ヒドロペルオキシル

欠陥を水素でターミネートした構造



ハイドライドペア



ヒドロキシルペア

フロントページの続き

(72)発明者 穴戸 資彦

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電

気工業株式会社横浜製作所内

(72)発明者 大賀 裕一

神奈川県横浜市栄区田谷町1番地 住友電

気工業株式会社横浜製作所内

Fターム(参考) 4G021 AA01 BA11

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-226223

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl. C03B 37/014
C03B 37/00
// G02B 6/00

(21)Application number : 11-026260

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 03.02.1999

(72)Inventor : URANO AKIRA
MOGI MASAHARU
SHISHIDO SUKEHIKO
OGA YUICHI

(54) OPTICAL FIBER FOR TRANSMITTING ULTRAVIOLET RAY AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce an optical fiber having excellent ultraviolet ray resistance characteristics by irradiating a preform with electromagnetic waves, producing glass defects, introducing the resultant preform into an atmosphere comprising hydrogen gas, exposing the preform to the atmosphere, taking out the preform, subsequently irradiating the preform again with the electromagnetic waves and drawing a wire.

SOLUTION: Ultraviolet rays, vacuum ultraviolet rays, X-rays or γ -rays having ≥ 3.5 eV quantum energy are used as electromagnetic waves. The introduction into an atmosphere comprising hydrogen gas and exposure thereto are carried out at $\geq 200^\circ$ C under about 0.1-10 atm partial pressure of the hydrogen gas. Conditions of 106 to 107 pulses at 1-200 mJ/cm²/pulse exposure dose for KrF and 104 to 107 pulses at 1-200 mJ/cm²/pulse exposure dose for ArF are cited as conditions for irradiating the preform again with the electromagnetic waves when the electromagnetic waves are excimer laser beams. Thereby, an optical fiber in which an increase in optical absorption in an ultraviolet ray region is substantially prevented from occurring is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]